

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

14.06.2004

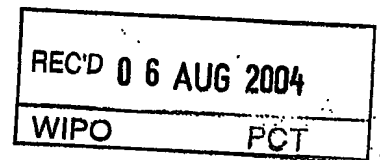
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 6 月 1 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 6 7 1 8 5
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 1 6 7 1 8 5]

出 願 人 ダイキン工業株式会社
Applicant(s):

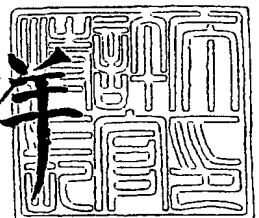


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 7 月 2 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 JP-14037

【提出日】 平成15年 6月11日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C08G 77/388

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
 淀川製作所内

 【氏名】 森川 達也

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
 淀川製作所内

 【氏名】 岸根 充

【特許出願人】

 【識別番号】 000002853

 【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100065226

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

 【電話番号】 06-6943-8922

【選任した代理人】

 【識別番号】 100098257

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 佐木 啓二

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 001627

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9806918

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 含フッ素グラフトまたはブロックポリマー

【特許請求の範囲】

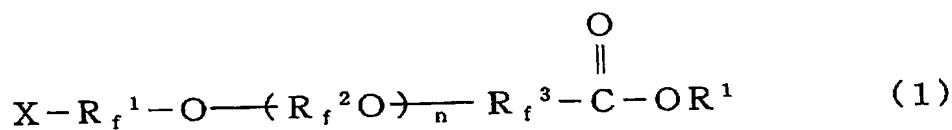
【請求項 1】 少なくとも 1 種のシリコーンゴムセグメントと少なくとも 1 種の含フッ素エラストマーセグメントからなるグラフトまたはブロックポリマー。

【請求項 2】 含フッ素エラストマーセグメントが、ビニリデンフルオリドを含むエラストマーセグメントまたはテトラフルオロエチレンを含むエラストマーセグメントである請求項 1 記載のグラフトまたはブロックポリマー。

【請求項 3】 シリコーンゴムセグメントが、ジメチルシロキサン単位、および/または 1, 1, 1-トリフルオロプロピルメチルシロキサン単位を有する請求項 1 または 2 記載のグラフトまたはブロックポリマー。

【請求項 4】 一般式 (1)

【化 1】



(式中、 $R_f^1 \sim R_f^3$ は、2 価の含フッ素アルキレン基であり、 $R_f^1 \sim R_f^3$ は、それぞれ同じであっても異なってもよく、X は、ヨウ素原子または臭素原子であり、 R^1 は、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基であり、n は、0 ～ 10 の整数である) で示される含フッ素化合物に含フッ素モノマーを重合して得られた含フッ素エラストマーセグメントを有する含フッ素化合物と、アミノ基を 1 個以上有するシリコーンゴムとを反応させて得られる請求項 1、2 または 3 記載のグラフトまたはブロックポリマー。

【請求項 5】 請求項 1、2、3 または 4 記載のポリマーおよび加硫剤からなる硬化用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、少なくとも1種のシリコーンゴムセグメントと少なくとも1種の含フッ素エラストマーセグメントからなるグラフトまたはブロックポリマー、および該ポリマーと加硫剤からなる硬化用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

シリコーンゴムとフッ素ゴムは、ともに耐油性、耐熱性を有するゴムであり、様々な分野において広く用いられている。シリコーンゴムは、フッ素ゴムでは対応が困難な特性である、耐寒性、低硬度、耐アミン性に優れており、さらに、加工面では、液状ゴムによるLIM成形など幅広い加工法に対応ができる。

【0003】

一方、フッ素ゴムは、卓抜した耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性を示すことから、シリコーンゴムでは得られない高い信頼性を示すことで、他素材では使用できない用途に用いられてきた。

【0004】

この2つのゴムはお互いに補完し合う特性を有することから、ブレンド、アロイなどでうまく複合化できれば新たな素材を提供することが可能となることが期待され、従来からこの2つのポリマーの複合化の検討は種々進められてきた。

【0005】

例えば、ヨウ素含有フルオロエラストマーとビニル基を含むシリコーンゴムのブレンド物を過酸化物架橋することが開示されている（例えば、特許文献1参照）。また、2重結合を導入したフッ素ゴムとシリコーンゴムをブレンドし、共架橋を行う方法が開示されている（例えば、特許文献2参照）。しかし、相溶性の良くない2種のポリマーを単純ブレンドし、架橋しても、双方が十分に微細均一分散しにくいいため、良好な特性は期待できない。

【0006】

ブロックまたはグラフトに関する技術としては、フロン113にシリコーンゴムを溶解させて、VdF/HFPをグラフト結合させたエラストマー組成物が開示されている（例えば、特許文献3参照）。しかし、グラフトの反応点が均質でないために、良好な特性は期待できない。

【0007】

また、フッ素ゴムにテトラフルオロエチレン／プロピレン共重合体を用いたグラフト共重合体が開示されている（例えば、特許文献4参照）。しかし、キュアサイトがエポキシ基、アミノ基、有機酸基、ビニル基であり、良好な加硫特性は期待できない。

【0008】

さらに、特定の官能基を有するオルガノシロキサンを用いて、フッ素ゴムとオルガノポリシロキサンの相溶性を改善した加硫性ゴム組成物の開示がある（例えば、特許文献5参照）。しかし、該オルガノシロキサンは、フッ素ゴムポリマーとシリコーンとの相溶性を向上させるものであるが、フッ素ゴム成分を含有しない事から十分な相溶性を期待できない。

【0009】**【特許文献1】**

特開昭55-50051号公報

【特許文献2】

特開平6-192524号公報

【特許文献3】

特開平1-240552号公報

【特許文献4】

特開昭56-28219号公報

【特許文献5】

特開平4-180930号公報

【0010】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明はフッ素ゴムとシリコーンゴムが化学的に結合したグラフトまたはブロックポリマーを提供する。

【0011】**【課題を解決するための手段】**

すなわち、本発明は、少なくとも1種のシリコーンゴムセグメントと少なくとも

も1種の含フッ素エラストマーセグメントからなるグラフトまたはブロックポリマーに関する。

【0012】

含フッ素エラストマーセグメントが、ビニリデンフルオライドを含むエラストマーセグメントまたはテトラフルオロエチレンを含むエラストマーセグメントであることが好ましい。

【0013】

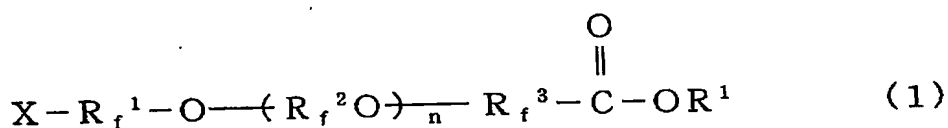
シリコーンゴムセグメントが、ジメチルシロキサン単位、および／または1, 1-トリフルオロプロピルメチルシロキサン単位を有することが好ましい。

【0014】

一般式 (1)

【0015】

【化2】



【0016】

(式中、 $R_f^1 \sim R_f^3$ は、2価の含フッ素アルキレン基であり、 $R_f^1 \sim R_f^3$ は、それぞれ同じであっても異なってもよく、Xは、ヨウ素原子または臭素原子であり、 R^1 は、炭素数1～3のアルキル基であり、nは、0～10の整数である)で示される含フッ素化合物に含フッ素モノマーを重合して得られた含フッ素エラストマーセグメントを有する含フッ素化合物と、アミノ基を1個以上有するシリコーンゴムとを反応させて得られることが好ましい。

【0017】

前記ポリマーおよび加硫剤からなる硬化用組成物に関する。

【0018】

【発明の実施の形態】

本発明は、少なくとも1種のシリコーンゴムセグメントと少なくとも1種の含フッ素エラストマーセグメントからなるグラフトまたはブロックポリマーに関する。

る。

【0019】

本発明のグラフトまたはブロックポリマーは、少なくとも1種の含フッ素エラストマーセグメントを有することで、耐溶剤性に優れるなどフッ素ゴムの特長を硬化物に与える他、フッ素ゴムとシリコンゴムのブレンドにおいてはマイクロ分散を効果的に助ける相溶化剤としての効果を奏する。

【0020】

少なくとも1種のシリコンゴムセグメントと少なくとも1種の含フッ素エラストマーセグメントからなるグラフトまたはブロックポリマーとしては、

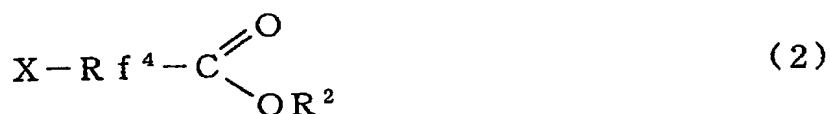
(A) 末端にハロゲン原子を有する含フッ素化合物に、ハロゲン移動重合により、少なくとも1種のモノマーを重合させ、得られた含フッ素エラストマーとシリコンゴムを結合させる方法、

(B) 末端にハロゲン原子を有するシリコンゴムに、ハロゲン移動重合により、少なくとも1種のモノマーを重合させる方法、
などがあげられるが、これに限定されるものではない。

(A) としては、例えば、一般式(2)：

【0021】

【化3】



【0022】

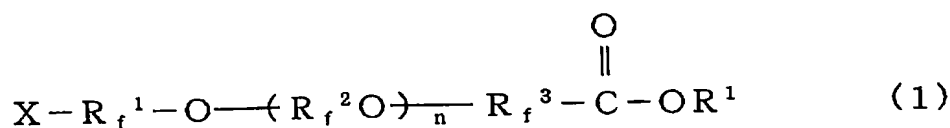
(式中、Xは、ヨウ素または臭素であり、 Rf^4 は、酸素原子を含むことも可能な炭素数1～30の2価のアルキレン基であり、 R^2 は、炭素数1～3のアルキル基である)

で示される含フッ素化合物、

より好ましくは、一般式(1)：

【0023】

【化4】



【0024】

(式中、 $R_f^1 \sim R_f^3$ は、2価の含フッ素アルキレン基であり、 $R_f^1 \sim R_f^3$ は、それぞれ同じであっても異なってもよく、Xは、ヨウ素原子または臭素原子であり、 R^1 は、炭素数1～3のアルキル基であり、nは、0～10の整数である)で示される含フッ素化合物に、少なくとも1種のモノマーを重合(ハロゲン移動重合)して得られた含フッ素エラストマーセグメントを有する含フッ素化合物に、アミノ基を1個以上有するシリコーンゴムと反応させる方法があげられる。

【0025】

$R_f^1 \sim R_f^3$ は、2価の含フッ素アルキレン基であり、炭素数1～5の含フッ素アルキレン基であることが好ましく、炭素数2～3の含フッ素アルキレン基であることがより好ましい。

【0026】

R_f^1 、 R_f^2 、 R_f^3 としては、

$-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CH_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2-$ などがあげられる。これらのなかでも、 R_f^1 としては、フッ素ゴム成分の共重合しやすさの点から、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CH_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2-$ が好ましく、 R_f^2 としては、合成のしやすさの点から、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CH_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2-$ が好ましく、 R_f^3 としては、合成のしやすさの点から、 $-CF(CF_3)-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ が好ましい。

【0027】

nは、0～10の整数であり、0～5であることがより好ましい。nが、10を超えると合成時の不純物としてハロゲンを持たない化合物が副生する傾向にある。

【0028】

Xは、後に架橋反応に用いることから、ヨウ素原子、臭素原子が好ましいが、反応性が高い点から、ヨウ素原子が特に好ましい。

【0029】

R¹としては、メチル基、エチル基、プロピル基などがあげられ、それらのなかでも合成のしやすさ、アミンとの反応性の高さの点から、メチル基が好ましい。

【0030】

一般式(1)または(2)で示される化合物としては、

$X-(CH_2CF_2CF_2O)_1(CF(CF_3)CF_2O)_mCF(CF_3)COOCH_3$ 、 $X-(CH_2CF_2CF_2O)_1CH_2CF_2COOCH_3$ 、 $X-(CF_2)_1(CF(CF_3)CF_2O)_mCF(CF_3)COOCH_3$ 、 $X-(CH_2CF_2CF_2O)_1(CF_2CF_2O)_mCF_2COOCH_3$ 、 $X-(CF_2CF_2CF_2O)_1(CF(CF_3)CF_2O)_mCF(CF_3)COOCH_3$ (Xは前記同様、m、1は1以上の整数)、

さらに具体的には、

$I CH_2CF_2COOCH_3$ 、 $I CH_2CF_2CF_2O(CH_2CF_2CF_2O)_n[CF(CF_3)CF_2O]_mCF(CF_3)COOCH_3$ 、 $I CH_2CF_2CF_2O(CH_2CF_2CF_2O)_nCH_2CF_2COOCH_3$ (m、nはいずれも0～20の整数)をあげることができる。

【0031】

アミノ基を1個以上有するシリコーンゴムとしては、特に限定されるものではないが、一般式(3)：



(式中、Yは、シリコーンゴムであり、R³は、水素または炭素数1～3のアルキル基、フェニル基またはその置換体であり、nは1以上の整数である)が好ましい。

【0032】

R³としては、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基などがあげられ、それらのなかでも反応性やアミド結合の化学的安定性の点から水素、メ

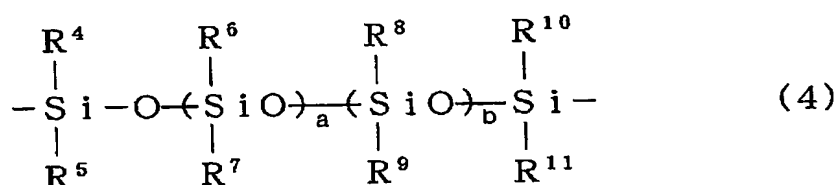
チル基が好ましい。

【0033】

シリコーンゴムとしては、一般式(4)：

【0034】

【化5】



【0035】

(式中、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^{11}$ は、それぞれ水素、炭素数1～5のアルキル基、アルケニル基、飽和もしくは不飽和のフルオロ炭化水素基、フェニル基、またはその置換体であり、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^{11}$ はそれぞれ同じであっても異なってもよい。 a は、0～3000であり、 b は、0～3000であり、 $10 \leq a+b \leq 3000$ である)で示されるシリコーンゴムが好ましい。

【0036】

また、式(4)中の $(\text{R}^6\text{R}^7\text{SiO})$ 、 $(\text{R}^8\text{R}^9\text{SiO})$ で示されるそれぞれの繰り返し単位が、ジメチルシロキサン単位、またはメチルー1,1,1-トリフルオロプロピルシロキサン単位であることが、得られた架橋物の耐熱性や耐薬品性の点から好ましい。

【0037】

また、 $(\text{R}^6\text{R}^7\text{SiO})$ 、 $(\text{R}^8\text{R}^9\text{SiO})$ は、各々のブロックセグメントが結合されたシリコーンゴムセグメントであってもよいし、両者がランダムに結合されたようなシリコーンゴムセグメントであってもよいし、一方の繰り返し単位からなるシリコーンセグメントであってもかまわない。

【0038】

炭素数1～5のアルキル基としては、メチル基、エチル基、ブチル基など、アルケニル基としては、ビニル基、アリル基など、飽和もしくは不飽和のフルオロ炭化水素基としては、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}$

$\text{H}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ などがあげられるが、これらの中でも合成が容易である点から、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ が好ましい。

【0039】

式中の a は、 $0 \sim 3000$ であることが好ましく、 $10 \sim 2000$ であることがより好ましい。

【0040】

b は、 $0 \sim 3000$ であることが好ましく、 $0 \sim 2000$ であることがより好ましい。

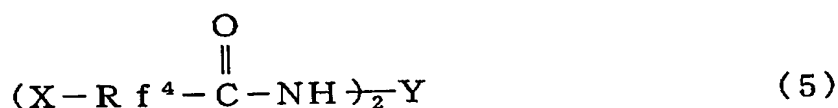
【0041】

さらに、 a 、 b は、 $10 \leq a+b \leq 3000$ を満たすことが好ましく、 $10 \leq a+b \leq 2000$ であることがより好ましい。 $a+b$ が、 10 未満であると、シリコンゴムの性質がほとんど出ない傾向にあり、 3000 を超えると、分子量が高すぎて取り扱いが難しくなる傾向にある。

(B) としては、例えば、一般式 (1) または (2) で示される含ハロゲン化合物と一般式 (3) で示されるアミノ基を含有する化合物とアミド化反応することにより得られる、一般式 (5) :

【0042】

【化6】



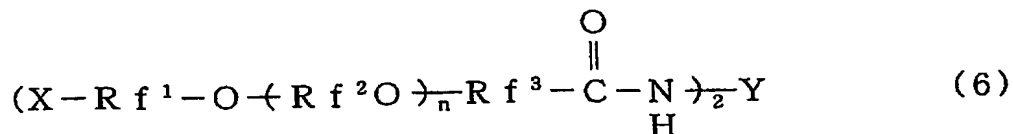
【0043】

(式中、 Rf^4 、 Y は、前記同様である)

または、一般式 (6) :

【0044】

【化7】



【0045】

(式中、 $R_f^1 \sim R_f^3$ 、Yは、前記同様である)

で示される化合物に、少なくとも1種のモノマーを重合(ハロゲン移動重合)することにより、少なくとも1種のシリコーンゴムセグメントと少なくとも1種の含フッ素エラストマーセグメントからなるグラフトまたはブロックポリマーを得ることができる。

【0046】

一般式(5)または(6)で示される含フッ素化合物の重量平均分子量は、500~500000であることが好ましく、1000~200000であることがより好ましい。

【0047】

一般式(5)または(6)で示される含フッ素化合物は、ハロゲン基が含フッ素化合物の両末端に配置されているため、含フッ素化合物自身を硬化することでき、フッ素ゴムとブレンドした際には、共加硫を行うことができ、特性のバランスがとれた硬化物を得ることができる。

【0048】

方法(A)および(B)のアミド化反応の方法としては、特に限定されるものではなく、通常用いられている方法により行うことができる。

【0049】

方法(A)と方法(B)では、方法(A)の方が、連鎖移動性の点で有利である。

【0050】

また、方法(A)および(B)のハロゲン移動重合法について説明する。

【0051】

炭素-ハロゲン結合は、比較的弱い結合であって、ラジカル発生源の存在下にラジカルとして開裂する。生じたラジカルの反応性が高いために、モノマーが付加成長反応を起こし、しかる後にハロゲン化合物からハロゲン原子を引き抜くことにより反応を停止する。

【0052】

ハロゲン移動重合法としては、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合など

公知の方法が採用できる。乳化重合を採用する場合には国際公開第00/01741号パンフレットに記載されているシード重合法、特公昭63-8406公報、特公昭62-288609公報に記載されているマイクロエマルジョン法などがあげられるが、特に限定されるものではない。

【0053】

ハロゲン移動重合を乳化重合で行う場合には、末端にハロゲン原子を有する化合物を乳化剤にて水中に分散させ（液相部分）、気相部分を窒素などで置換したのち、目的とする含フッ素エラストマーセグメントと同じ組成のモノマーガスで加圧し、重合を行なうものである。

【0054】

反応槽はこの液相部分とモノマーガスからなる気相部分とから構成されており、反応槽内に、重合開始剤を投入して重合を開始する。重合を継続していくとモノマーが消費され、反応槽中のモノマー濃度が低下していくため、追加モノマーを供給し続ける。追加モノマーの比率は、追加されるモノマーおよび目的とするポリマーの組成によるが、重合初期の反応槽内モノマー組成を一定に保つ比率であることが好ましい。

【0055】

重合時の圧力は、特に限定はなく、適宜最適な圧力が採用される。

【0056】

さらに、液相部分を攪拌することが好ましい。攪拌の手段としては、たとえばアンカー翼、タービン翼、傾斜翼なども使用できるが、モノマーの拡散とポリマーの分散安定性が良好な点からフルゾーンやマックスブレンドと呼ばれる大型翼による攪拌が好ましい。攪拌装置としては、横型攪拌装置でも縦型攪拌装置でもよい。

【0057】

重合温度はとくに制限はなく、重合開始剤の種類にしたがって最適な温度が採用される。ただ、高くなりすぎるとポリマー主鎖への連鎖移動反応や、ヨウ素基などの不安定化起りやすく目的とする重合体を得られないことがある。好ましくは5～120℃、さらに好ましくは10～90℃である。

【0058】

ハロゲン移動重合をして、含フッ素エラストマーセグメントを形成するモノマーとしては、少なくとも1種以上のフルオロオレフィンを含み、その共重合モノマーとして、フルオロオレフィン以外のエチレン性不飽和化合物を含んでもよい。

【0059】

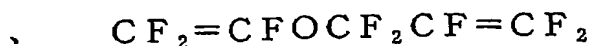
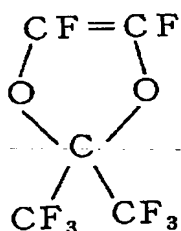
本発明で用いられるフルオロオレフィンとしては、 $CX^1X^2=CX^3X^4$ で示されるものが好ましい。式中の $X^1\sim X^3$ は、水素原子、またはハロゲン原子、 X^4 は、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、炭素数1～9で、水素の一部または全部がフッ素原子で置換されたアルキル基、または炭素数1～9で、水素の一部または全部がフッ素原子で置換されたアルコキシ基であり、該オレフィンは少なくとも1つのフッ素原子を含む。

【0060】

$CX^1X^2=CX^3X^4$ で示されるフルオロオレフィンとしては、ヘキサフルオロプロピレン (HFP)、ビニリデンフルオライド (VdF)、テトラフルオロエチレン (TFE)、トリフルオロエチレン、ペンタフルオロプロピレン、ビニルフルオライド、ヘキサフルオロイソブテン、クロロトリフルオロエチレン (CTFE)、トリフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、テトラフルオロプロピレン、

【0061】

【化8】



【0062】

パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) (PAVE) などがあげられる。

【0063】

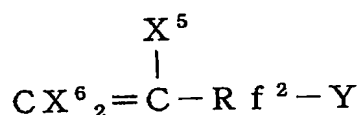
前記パーフルオロアルキルビニルエーテルは、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）（PMVE）、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）（PEVE）、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（PPVE）などがあげられる。

【0064】

また、 $CX^1X^2=CX^3X^4$ 以外のフルオロオレフィンとしては、

【0065】

【化9】



【0066】

（式中Yは、 $-CH_2I$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_2F$ 、 $-SO_3M$ （Mは水素、 NH_4 基またはアルカリ金属）、カルボン酸塩、カルボキシエステル基、エポキシ基、ニトリル基、ヨウ素原子、 X^5 および X^6 は同じかまたは異なりいずれも水素原子またはフッ素原子、 Rf^2 は炭素数0～40の2価の含フッ素アルキレン基であり、エーテル結合性酸素原子を含んでもよい）で示される官能基含有フルオロオレフィンやポリフルオロジエン類などがあげられる。

【0067】

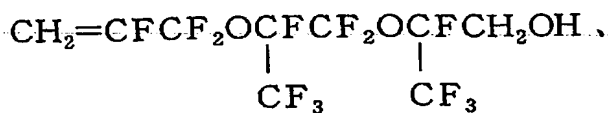
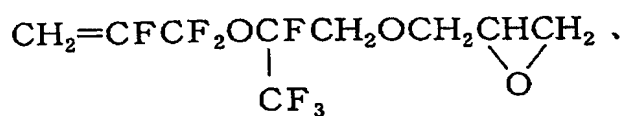
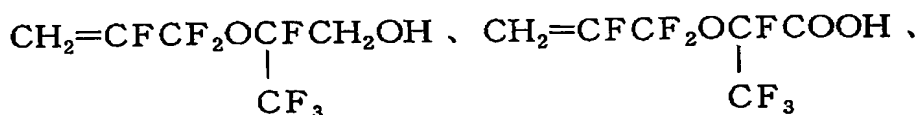
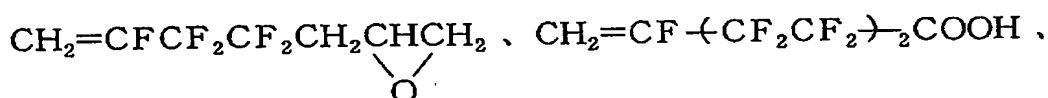
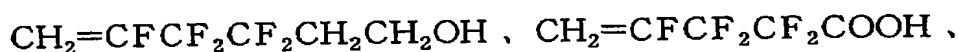
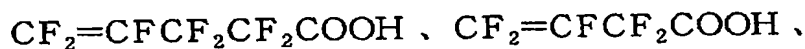
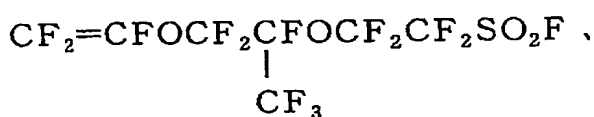
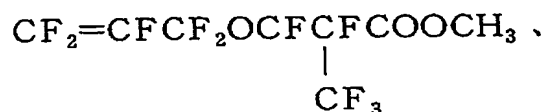
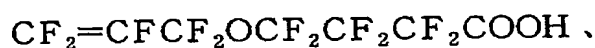
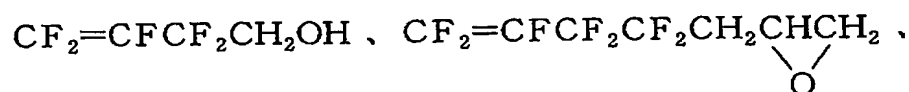
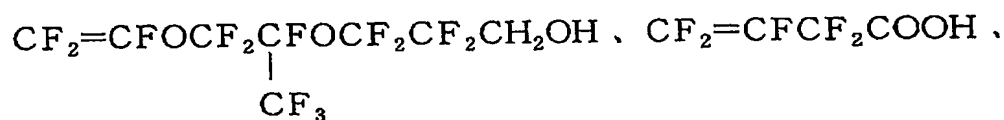
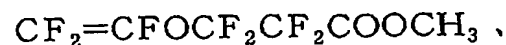
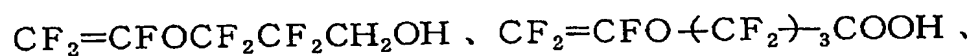
官能基含有フルオロオレフィンは、表面改質、架橋密度アップなどの機能性モノマーとして好ましく、ポリフルオロジエン類は、架橋効率の点で好ましい。

【0068】

官能基含有フルオロオレフィンとしては、

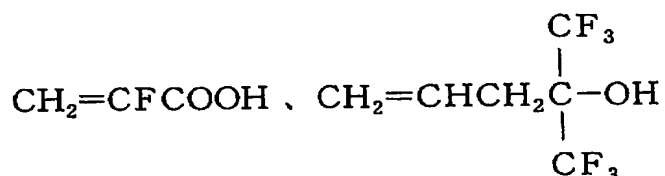
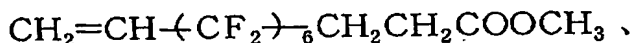
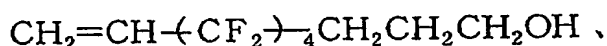
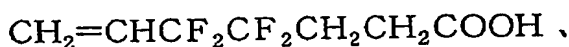
【0069】

【化10】



【0070】

【化11】



【0071】

などがあげられる。

【0072】

また、官能基含有フルオロオレフィンとして、特開昭62-12734号公報で開示されているモノマー

【0073】

【化12】



【0074】

は、架橋密度を上昇させる目的において好ましい。

【0075】

ポリフルオロジエン類としては、 $\text{CF}_2=\text{CF}\text{CF}=\text{CF}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}\text{CF}_2$
 $\text{OCF}=\text{CF}_2$ などがあげられる。

【0076】

フルオロオレフィン以外のエチレン性不飽和化合物としては、特に限定されないが、エチレン (ET)、プロピレン、ブテン、ペンテンなどの炭素数2～10の α -オレフィンモノマー、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテルなどのアルキル基が炭素数1～20のアルキルビニルエーテルなどがあげられる。

【0077】

本発明のポリマーの含フッ素エラストマーセグメントを形成するモノマーの組み合わせとしては、得られたポリマーの架橋物の特性の点から、上記 $CX^1X^2 = CX^3X^4$ で示されるフルオロオレフィンを1種以上含むものであることが好ましい。

【0078】

本発明のポリマーの含フッ素エラストマーセグメントが、耐熱性や耐薬品性の点から、VdFを含むエラストマー、またはTFEを含むエラストマーであることが好ましく、VdF/HFP、VdF/TFE/HFP、VdF/TFE/PMVEまたはTFE/PMVEであることがより好ましい。

【0079】

本発明のハロゲン移動重合によって得られるグラフトまたはブロックポリマーの重量平均分子量は、1000～500000であることが好ましく、2000～200000であることがより好ましい。重量平均分子量が、1000未満であると、十分に硬化が進まない傾向にあり、500000を超えると、粘度が高すぎて加工できない傾向にある。

【0080】

分子量分布（重量平均分子量 M_w /数平均分子量 M_n ）は、1～8であることが好ましい。分子量分布が、8以上であると、フッ素ゴムセグメント、シリコーンゴムセグメントの分子量のばらつきが大きいために物性が低下する可能性がある。また、シリコーンゴムセグメントと、含フッ素エラストマーセグメントの比率は、1/99～99/1であることが好ましく、10/90～90/10であることがより好ましい。シリコーンセグメントの重量の比率が、1/99未満であると、シリコーンゴムの特長をほとんど示さず、相溶化剤として用いる場合にもその効果が発揮できない傾向にあり、99/1を超えると、フッ素ゴム導入による特性の向上が期待できない。

【0081】

また、本発明のハロゲン移動重合によって得られるポリマーのハロゲン原子含有率は、0.1～10重量%であることが好ましく、0.2～8重量%であるこ

とがより好ましい。ハロゲン原子含有量が、0.1重量%未満であると加硫した際の加硫が不十分となり、圧縮永久歪みが悪化する傾向にあり、10重量%をこえると架橋密度が高すぎ、伸びが小さすぎるなど、ゴムとしての性能が悪化する傾向にある。

【0082】

本発明のハロゲン移動重合により得られたポリマーは、主鎖および／または側鎖末端にハロゲン基を有するため、末端ハロゲンが有効な加硫点となり効率的に加硫できる。

【0083】

ハロゲン移動重合の際に使用する重合開始剤としては、油溶性ラジカル重合開始剤、または水溶性ラジカル開始剤を使用することができる。

【0084】

本発明で用いる油溶性ラジカル重合開始剤としては、通常周知の油溶性の過酸化物が用いられ、たとえばジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジsec-ブチルパーオキシジカーボネートなどのジアルキルパーオキシカーボネート類、t-ブチルパーオキシイブチレート、t-ブチルパーオキシピバレートなどのパーオキシエステル類、ジt-ブチルパーオキサイドなどのジアルキルパーオキサイド類などが、また、ジ(ω -ハイドロドデカフルオロヘプタノイル)パーオキサイド、ジ(ω -ハイドロテトラデカフルオロヘプタノイル)パーオキサイド、ジ(ω -ハイドロヘキサデカフルオロノナノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロブチリル)パーオキサイド、ジ(パーフルバレリル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロヘキサノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロヘプタノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロオクタノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロノナノイル)パーオキサイド、ジ(ω -クロロヘキサフルオロブチリル)パーオキサイド、ジ(ω -クロロデカフルオロヘキサノイル)パーオキサイド、ジ(ω -クロロテトラデカフルオロオクタノイル)パーオキサイド、 ω -ハイドロドデカフルオロヘプタノイル- ω -ハイドロヘキサデカフルオロノナノイル-パーオキサイド、 ω -クロロヘキサフルオロブチリル- ω -クロロデカフルオロヘキサノイル-パーオキサイド、 ω -ハイドロドデカフル

オロヘプタノイルパーフルオロブチルパーオキサイド、ジ（ジクロロペンタフルオロブタノイル）パーオキサイド、ジ（トリクロロオクタフルオロヘキサノイル）パーオキサイド、ジ（テトラクロロウンデカフルオロオクタノイル）パーオキサイド、ジ（ペンタクロロテトラデカフルオロデカノイル）パーオキサイド、ジ（ウンデカクロロドトリアコンタフルオロドコサノイル）パーオキサイドのジ〔パーフロロ（またはフルオロクロロ）アシル〕パーオキサイド類などが代表的なものとしてあげられる。

【0085】

しかし、代表的な油溶性開始剤である、ジイソプロピルパーオキシカーボネイト（IPP）やジ-n-プロピルパーオキシカーボネイト（NPP）などのパーオキシカーボネイト類は爆発の危険性がある上、高価であり、しかも重合反応中に重合槽の壁面などのスケールの付着が生じやすいという問題があるので、水溶性ラジカル重合開始剤を使用することが好ましい。

【0086】

水溶性ラジカル重合性開始剤としては、通常周知の水溶性の過酸化物が用いられ、たとえば、過硫酸、過ホウ酸、過塩素酸、過リン酸、過炭酸などのアンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩、t-ブチルパーマレエート、t-ブチルハイドロパーオキサイドなどがあげらる。

【0087】

水溶性ラジカル開始剤の添加量は、特に限定はないが、重合速度が著しく低下しない程度の量（たとえば、数ppm対水濃度）以上を重合の初期に一括して、または逐次的に、または連続して添加すればよい。上限は、装置面から重合反応熱を除熱出来る範囲である。

【0088】

本発明の製造法において、さらに乳化剤、分子量調整剤、pH調整剤などを添加してもよい。分子量調整剤は、初期に一括して添加してもよいし、連続的または分割して添加してもよい。

【0089】

乳化剤としては、非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性

界面活性剤などが使用でき、とくにたとえばパーフルオロオクタン酸アンモニウムなどのフッ素系のアニオン性界面活性剤が好ましい。添加量（対重合水）は、好ましくは50～5000ppmである。

【0090】

分子量調整剤としては、たとえばマロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、コハク酸ジメチルなどのエステル類のほか、イソペンタン、イソプロパノール、アセトン、各種メルカプタン、四塩化炭素、シクロヘキサン、モノヨードメタン、1-ヨードメタン、1-ヨード-n-プロパン、ヨウ化イソプロピル、ジヨードメタン、1,2-ジヨードメタン、1,3-ジヨード-n-プロパンなどがあげられるが、ポリマー末端のハロゲン基、アルキルエステル基などの官能基による封鎖率が低下するので極力使用は避ける方が好ましい。

【0091】

そのほか緩衝剤などを適宜添加してもよいが、その量は本発明の効果を損なわない範囲とする。

【0092】

本発明の硬化用組成物は、前記ハロゲン移動重合から得られるポリマーおよび加硫剤からなる。

【0093】

本発明で使用可能な加硫剤としては、採用する加硫系によって適宜選定すればよい。加硫系としてはポリアミン加硫系、ポリオール加硫系、パーオキサイド加硫系のいずれも採用できるが、とくにパーオキサイド加硫系で加硫したときに本発明の効果が顕著に発揮できる。

【0094】

加硫剤としては、ポリオール加硫系ではたとえば、ビスフェノールAF、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ジアミノビスフェノールAFなどのポリヒドロキシ化合物が、パーオキサイド加硫系ではたとえば α, α' -ビス（*t*-ブチルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサン、ジクミルパーオキサイドなどの有機過酸化物が、ポリ

アミン加硫系ではたとえばヘキサメチレンジアミンカーバメート、N, N'-ジシンナミリデン-1, 6-ヘキサメチレンジアミンなどのポリアミン化合物があげられる。しかしこれらに限られるものではない。

【0095】

これらの中でも、加硫性、取り扱い性の点から、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサンが好ましい。

【0096】

加硫剤の配合量はグラフトまたはブロックポリマー100重量部に対して0.01~10重量部であり、好ましくは0.1~5重量部である。加硫剤が、0.01重量部より少ないと、加硫度が不足するため、成形品の性能が損なわれる傾向にあり、10重量部をこえると、加硫密度が高くなりすぎるため加硫時間が長くなることに加え、経済的にも好ましくない傾向にある。

【0097】

ポリオール加硫系の加硫助剤としては、各種の4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩、環状アミン、1官能性アミン化合物など、通常エラストマーの加硫に使用される有機塩基が使用できる。具体例としては、たとえばテトラブチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウム硫酸水素塩、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドなどの4級アンモニウム塩；ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド、トリブチルアリルホスホニウムクロリド、トリブチル-2-メトキシプロピルホスホニウムクロリド、ベンジルフェニル(ジメチルアミノ)ホスホニウムクロリドなどの4級ホスホニウム塩；ベンジルメチルアミン、ベンジルエタノールアミンなどの一官能性アミン；1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-ウンデカ-7-エンなどの環状アミンなどがあげられる。

【0098】

パーオキサイド加硫系の加硫助剤としては、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)、トリス(ジアリルアミン-s-トリアジン)、トリアリルホスファイト、N, N'-ジアリルアクリルアミド、ヘキサアリル

ホスホルアミド、N, N, N', N' -テトラアリルテトラフタラミド、N, N, N', N' -テトラアリルマロンアミド、トリビニルイソシアヌレート、2, 4, 6-トリビニルメチルトリシロキサン、トリ(5-ノルボルネン-2-メチレン)シアヌレートなどがあげられる。これらの中でも、加硫性、加硫物の物性の点から、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)が好ましい。

【0099】

加硫助剤の配合量はグラフトまたはブロックポリマー100重量部に対して0.01~10重量部であり、好ましくは0.1~5.0重量部である。加硫助剤が、0.01重量部より少ないと、加硫時間が実用に耐えないほど長くなる傾向にあり、10重量部をこえると、加硫時間が速くなり過ぎることに加え、成形品の圧縮永久歪も低下する傾向にある。

【0100】

さらに通常の添加剤である充填材、加工助剤、カーボンブラック、無機充填剤や、酸化マグネシウムのような金属酸化物、水酸化カルシウムのような金属水酸化物などを本発明の目的を損なわない限り使用してもよい。

【0101】

本発明の組成物の調製法および加硫法はとくに制限はなく、たとえば、圧縮成形、押出し成形、トランスファー成形、射出成形など、従来公知の方法が採用できる。

【0102】

加硫剤を用いて、含フッ素エラストマーを加硫した成形品の引張破断伸び(Eb)が50~500%であることが好ましい。引張破断伸びが50%未満であると、いわゆる「ゴムらしさ」がなくなり、シール材として適さない傾向にあり、500%をこえると、架橋密度が下がり過ぎ、圧縮永久歪み(CS)が悪化する傾向にある。

【0103】

また、成形品の200℃、72時間での圧縮永久歪み(CS)は、10~50%が好ましく、10~30%がより好ましい。圧縮永久歪みが、50%をこえると、シール材としての性能が悪化する傾向にある。

【0104】

上記測定の際の加硫条件としては、下記に示す標準配合、標準加硫条件である。

【0105】

(標準配合)

ポリマー	100	重量部
トリアリルイソシアヌレート (TAIC)	4	重量部
パーヘキサ25B	15	重量部
カーボンブラックMT-C	20	重量部

【0106】

(標準加硫条件)

混練方法 : ロール練り

プレス加硫 : 160℃で10分

オープン加硫 : 180℃で4時間

【0107】

本発明のハロゲン移動重合をおこなうことにより得られる少なくとも1種のシリコーンゴムセグメントと少なくとも1種のフッ素エラストマーセグメントを有するグラフトまたはブロックポリマーは、相溶性の悪い両セグメントを化学的に結合することにより、両セグメントが均質であるポリマーを得ることができ、さらに該ポリマーは、耐薬品性、耐寒性などに優れる。

【0108】

本発明により得られたポリマーは、それ自体に架橋剤を添加して硬化物を得ることもできるし、フッ素ゴムとシリコーンゴムのブレンドを行う際に添加して相溶性を向上させる相溶化剤としても好適に用いられる。

【0109】

【実施例】

評価法

<重量平均分子量 (Mw) および数平均分子量 (Mn) >

装置: HLC-8020 (東ソー (株) 製)

昭和電工（株）製カラム： GPC KF-806M 2本
GPC KF-802 1本
GPC KF-801 2本

検出器：示差屈折率計

展開溶媒：テトラヒドロフラン

温度：35℃

試料濃度：0.1重量%

標準試料：単分散ポリスチレン各種（ $(M_w/M_n) = 1.14 (M_{ax})$ ）
、TSK standard POLYSTYRENE（東ソー（株）製）

【0110】

<圧縮永久歪み>

下記標準配合物を下記標準加硫条件で1次プレス加硫および2次オープン加硫してO-リング（P-24）を作製し、JIS-K6262に準じて、1次プレス加硫後の圧縮永久歪みおよび2次オープン加硫後の圧縮永久歪み（CS）を測定する（25%加圧圧縮下に200℃で72時間保持したのち25℃の恒温室内に30分間放置した試料を測定）。

【0111】

（標準配合）

ポリマー	100	重量部
トリアリルイソシアヌレート（TAIC）	4	重量部
パーヘキサ25B	1.5	重量部
カーボンブラックMT-C	20	重量部

【0112】

（標準加硫条件）

混練方法：ロール練り

プレス加硫：160℃で10分

オープン加硫：180℃で4時間

【0113】

<100%モジュラス（M100）>

標準配合物を標準加硫条件で1次プレス加硫および2次オープン加硫して厚さ2mmのシートとし、JIS-K6251に準じて測定する。

【0114】

<引張破断強度 (Tb) および引張破断伸び (Eb) >

標準配合物を標準加硫条件で1次プレス加硫および2次オープン加硫して厚さ2mmのシートとし、JIS-K6251に準じて測定する。

【0115】

<硬度 (Hs) >

標準配合物を標準加硫条件で1次プレス加硫および2次オープン加硫して厚さ2mmのシートとし、JIS-K6253に準じて測定する。

【0116】

<加硫特性>

1次プレス加硫時にJSR型キュラストメータII型、およびV型を用いて170℃における加硫曲線を求め、最低粘度 (ML)、加硫度 (MH)、誘導時間 (T₁₀) および最適加硫時間 (T₉₀) を求める。

【0117】

<組成分析>

¹⁹F-NMR (ブルカーバイオスピン (株) 社製AC300P型) により測定した。

【0118】

<元素分析>

(株) ジェイ・サイエンス・ラボ製 CHN CORDER MT-5

Orion製 Fイオンメーター

microprocessor ionanalyzer/901

【0119】

実施例 1

特開昭62-12734の方法に従い、ICH₂CF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)COOCH₃ (IFM-1) を合成した。ステンレス製オートクレーブにIFM-1を58.2gを仕込み、窒素置換を行った後にビニリデ

ンフルオライド (VdF) 600 g、ヘキサフルオロプロピレン 1500 g を仕込み、25℃に保ち、F(CF₂)₆F で 20 wt % に希釈した [C1(CF₂CFCl)₂CF₂COO-]₂ (DLP) を 1.6 mL 添加し重合を開始させた。30 時間反応後に、さらに DLP を 1.6 mL 添加し、66 時間後に圧力が 1.85 MPa から 1.65 MPa に減少したところでガスモノマーを排出し、重合反応を終了した。水飴状のポリマー A が 255 g 得られた。ポリマー A の組成は VdF/HFP = 80/20 であり、GPC にて求めたポリスチレン換算の数平均分子量は 2500、重量平均分子量は 4800 であり、Mw/Mn は 1.92 であった。

【0120】

つぎにポリマー末端にアミノ基を含有する液状シリコンゴム DMS-A15 (Gelest 社製、分子量 3000、NH₂濃度 1.1 wt %) 20 g と、上記ポリマー A 47 g を 50℃ にて約 1 時間攪拌することにより初期は 2 相に分離していたポリマーが均一相となり粘度が上昇した。このポリマーをアセトンにて洗浄する事で未反応のポリマー A を除去し、61 g のフッ素ゴムとシリコンゴムそれぞれのセグメントを有するブロックポリマーを得た。

【0121】

実施例 2

実施例 1 で得られたフッ素ゴムシリコンゴムブロックポリマー 10 g にトリアリルイソシアネート (TAIC: 日本化成 (株) 製) 0.4 g、パーヘキサ 2.5 B (日本油脂 (株) 製) 0.15 g を混合し、JSR キュラストメーターにて 160℃ で硬化挙動を調べた。誘導時間 1.9 分、最適加硫時間 3.5 分、最低トルク 0.0 kgf、最大トルク 1.4 kgf を示し、半透明で褐色の硬化物を得た。

【0122】

実施例 3

実施例 1 で得られたフッ素ゴムシリコンゴムブロックポリマー 20 g とパーオキサイド加硫可能なフッ素ゴム B (ダイエル G801、ダイキン工業 (株) 製) 90 g、パーオキサイド加硫可能なシリコンゴム C (DMS-V42 Ge

lest社製) 90 gをロールにて分散させ、TAIC 8 g、パーヘキサ2.5B 3 g、MTカーボン (N990、Cancorb Ltd. 製) を混合し架橋用組成物を得た。この組成物を160℃にて15分間プレス加硫し、その後、オープンにて180℃にて4時間熱処理することにより、架橋シートを得た。この架橋シートの機械的特性は100%モジュラスが1.2 MPa、引張強度5.5 MPa、伸び480%、硬度 (JIS A) 65であった。

【0123】

【発明の効果】

本発明により、耐油性、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、低硬度、耐寒性に優れる少なくとも1種のシリコンゴムセグメントと少なくとも1種のフッ素エラストマーセグメントからなるグラフトまたはブロックポリマーを得ることができる。

。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、フッ素ゴムとシリコンゴムが化学的に結合したグラフトまたはブロックポリマーを提供する。

【解決手段】 少なくとも1種のシリコンゴムセグメントと少なくとも1種の含フッ素エラストマーセグメントからなるグラフトまたはブロックポリマーである。さらに、含フッ素エラストマーセグメントが、ビニリデンフルオライドを含むエラストマーセグメントまたはテトラフルオロエチレンを含むエラストマーセグメントであり、シリコンゴムセグメントが、ジメチルシロキサン単位、および／または1, 1, 1-トリフルオロプロピルメチルシロキサン単位を有することが好ましい。

【選択図】 なし

特願 2003-167185

出願人履歴情報

識別番号

[000002853]

1. 変更年月日

1990年 8月22日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

氏名

ダイキン工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.